

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 18 septembre 2003 (18.09.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 03/076862 A1

- (51) Classification internationale des brevets7: F28F 13/04
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR03/00809

- (22) Date de dépôt international: 13 mars 2003 (13.03.2003)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité : 02/03125 13 mars 2002 (13.03.2002) F

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): VA-LEO CLIMATISATION [FR/FR]; 8 rue Louis Lormand, F-78321 La Verriere (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): CAZENAVE, Christian [FR/FR]; 60 rue des Vergers, F-72210 La Suze/Sarthe (FR).
- (74) Mandataire: ROLLAND, Jean-Christophe; Valeo Thermique Moteur, 8, rue Louis Lormand, F-78321 La Verriere (FR).

- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: METHOD OF TREATING THE SURFACE OF A BRAZED EVAPORATOR
- (54) Titre: Procédé de traitement de surface d'un évaporateur brasé
- (57) Abstract: The invention relates to a method of treating the surface of a brazed evaporator. The inventive method consists in treating the surface of the evaporator, without any earlier surface conversion step, with a liquid containing one or more substances that can impart substrate adhesion properties and film-forming, anti-corrosion and hydrophilic properties to the resulting layer and one or more substances that can impart antimicrobial properties to said layer, the weight ratio between the substances that can impart adhesion properties and film-forming, anti-corrosion and hydrophilic properties and the substances that can impart antimicrobial properties being less than or equal to 2/100. The layer thus formed is odourless and insoluble in water. The invention is suitable for air-conditioning systems for vehicles.
- (57) Abrégé: On traite la surface de l'évaporateur, sans étape préalable de conversion de surface, par un liquide contenant une ou plusieurs substances propres à conférer à la couche résultante des propriétés d'adhérence au substrat et des propriétés filmogènes et anticorrosion et hydrophiles et une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés antimicrobiennes, le rapport pondéral entre les substances propres à conférer des propriétés d'adhérence et des propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et les substances propres à conférer des propriétés antimicrobiennes étant inférieur ou égal à 2/100. La couche ainsi formée est insoluble dans l'eau et ne présente pas d'odeur. Application aux installations de climatisation de véhicules.



Procédé de traitement de surface d'un évaporateur brasé

5 L'invention concerne un procédé de traitement de surface d'un évaporateur brasé en aluminium ou alliage d'aluminium, notamment pour un circuit de fluide réfrigérant dans une installation de climatisation de l'habitacle d'un véhicule.

10 Dans les installations de climatisation de véhicules, évaporateur est balayé par un flux d'air à refroidir. raison de la température basse des surfaces de l'évaporateur exposées au flux d'air, l'humidité contenue dans ce dernier tend à se déposer sur ces surfaces, ce qui entraîne divers 15 inconvénients. L'eau ainsi déposée réduit la section de passage de l'air et empêche un contact direct entre celui-ci et les surfaces métalliques de l'évaporateur, nuisant à la capacité d'échange de chaleur. Des gouttes d'eau sont projetées dans le flux d'air. Des souillures adhèrent sur 20 les surfaces mouillées, favorisant une prolifération microbienne et la production d'odeurs désagréables.

Pour remédier à ces inconvénients, on connaît, notamment par US 5 538 078 A, un procédé dans lequel on recouvre les surfaces de l'évaporateur destinées à venir en contact avec un milieu à refroidir d'un liquide de traitement et on fait sécher ledit liquide, celui-ci contenant des substances propres à former après séchage sur lesdites surfaces une couche adhérente possédant des propriétés filmogènes, 30 hydrophiles et antimicrobiennes.

Dans ce procédé connu, l'étape consistant à recouvrir les surfaces de liquide de traitement est précédée par une étape préalable de conversion de surface destinée à permettre un 35 bon accrochage de la couche filmogène, hydrophile et antimicrobienne. La conversion peut être réalisée au moyen de

2

sels de chrome hexavalent ou de composés de zirconium ou de titane, ou peut être une phosphatation.

Alors que cette étape de conversion avait toujours été considérée comme indispensable, on a constaté, de manière surprenante, qu'un dosage approprié des constituants du liquide de traitement permet d'obtenir une bonne adhérence de la couche finale sans avoir recours à cette étape.

10 L'invention vise notamment un procédé du genre défini en introduction, et prévoit que lesdites substances comprennent une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés d'adhérence au substrat et des propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et une 15 ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés antimicrobiennes, le rapport pondéral entre les substances propres à conférer des propriétés d'adhérence et des propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et les substances propres à conférer des propriétés antimi20 crobiennes étant inférieur ou égal à 2/100, et qu'on recouvre lesdites surfaces du liquide de traitement sans étape préalable de conversion de surface.

Des caractéristiques optionnelles de l'invention, complémen-25 taires ou de substitution, sont énoncées ci-après:

- On recouvre lesdites surfaces du liquide de traitement sans étape préalable de dégraissage ou de décapage desdites surfaces.

30

- Le rapport pondéral entre les substances propres à conférer des propriétés d'adhérence et des propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et les substances propres à conférer des propriétés antimicrobiennes est compris entre 0,1/100 et 2/100.

- Lesdites substances ne présentent pas d'odeur propre.
- Lesdites substances comprennent, en tant que substances propres à conférer à ladite couche des propriétés d'adhérence au substrat, un ou plusieurs polymères choisis parmi les types polyuréthanne, époxy, silicone, acrylique, polyimine, polyamine et polyurée.
- Lesdites substances comprennent une ou plusieurs 10 substances propres à conférer à ladite couche à la fois des propriétés filmogènes, anticorrosion et des propriétés hydrophiles.
- Lesdites substances propres à conférer à la fois des propriétés filmogènes et anticorrosion et des propriétés hydrophiles sont des polymères choisis parmi les types polyuréthanne, époxy, silicone, acrylique, polyimine, polyamine et polyurée, partiellement réticulés de manière à laisser subsister des groupes hydrophiles tels que des groupes carboxylique, hydroxyle, amine, imine, cétone et aldéhyde.
- Lesdites substances comprennent une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés filmogènes et anticorrosion et une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés hydrophiles, le rapport pondéral entre les substances propres à conférer des propriétés filmogènes et anticorrosion et les substances propres à conférer des propriétés hydrophiles étant compris entre 20/100 et 50/100.
- Lesdites substances propres à conférer des propriétés filmogènes et anticorrosion sont des polymères choisis parmi les types polyuréthanne, époxy, silicone, acrylique, polyimine, polyamine et polyurée, réticulés de manière à ne laisser subsister pratiquement aucun groupe hydrophile, et

PCT/FR03/00809

4

WO 03/076862

lesdites substances propres à conférer des propriétés hydrophiles sont choisies parmi la silice, la silice modifiée par la liaison de radicaux organiques à des atomes de silicium, l'oxyde de titane et les variétés hydrophiles 5 de zéolites.

- Lesdites substances propres à conférer des propriétés antimicrobiennes sont des composés organiques organométalliques choisis parmi les sels de cuivre, les sels 2-n-octylisothiazoline-3-one, le 10 de méthyl-2pyridinethione, le thiabendazole et le benzimidazolecarbamate.

L'invention a également pour objet un évaporateur brasé en 15 aluminium ou alliage d'aluminium, notamment pour un circuit de fluide réfrigérant dans une installation de climatisation de l'habitacle d'un véhicule, par exemple obtenu par le procédé tel que défini ci-dessus, dans lequel les surfaces destinées à venir en contact avec un milieu à refroidir sont 20 revêtues d'une couche adhérente contenant une ou plusieurs substances conférant à ladite couche des propriétés d'adhéau substrat et des propriétés anticorrosion et hydrophiles et une ou plusieurs substances conférant à ladite couche des propriétés antimicrobiennes, 25 le rapport pondéral entre les substances conférant des des propriétés filmogènes, d'adhérence et propriétés anticorrosion et hydrophiles et les substances conférant des propriétés antimicrobiennes étant inférieur ou égal à 2/100, et lesdites surfaces étant exemptes de toute sous-couche de 30 conversion de surface.

L'évaporateur selon l'invention peut comporter au moins certaines des particularités suivantes:

35 - Lesdites substances sont telles que définies plus haut.

5

- L'épaisseur de ladite couche est comprise entre 0,1 et 5 $\mu m\,.$
- Ladite couche est propre à limiter les phénomènes 5 d'adsorption et de désorption de manière à éviter la formation d'odeurs.
 - Ladite couche est insoluble dans l'eau.
- 10 Lorsque le liquide de traitement contient des polymères des types polyuréthanne, époxy, silicone, acrylique, polyimine, polyamine et polyurée, ceux-ci peuvent conférer à la couche résultante des propriétés d'adhérence au substrat et/ou des propriétés filmogènes et/ou hydrophiles, selon leur degré de 15 réticulation. Plus précisément des polymères non réticulés propriétés apportent seulement des d'adhérence, polymères partiellement réticulés apportent les trois types propriétés des polymères totalement et des propriétés d'adhérence et des propriétés apportent 20 filmogènes.

Le procédé selon l'invention est applicable indifféremment aux évaporateurs brasés en atmosphère contrôlée et aux évaporateurs brasés sous vide.

25

Les constituants du liquide de traitement peuvent être mis en oeuvre de la manière habituelle, c'est-à-dire notamment sous forme de solution aqueuse, l'immersion étant suivie d'un égouttage et d'un séchage en étuve.

30

L'adhérence de la couche obtenue par le procédé selon l'invention dispense non seulement de l'étape préalable de conversion de surface, mais également de toute étape préalable de dégraissage ou de décapage si l'état des surfaces le permet.

PCT/FR03/00809 WO 03/076862

6

Revendications

Procédé de traitement de surface d'un évaporateur brasé aluminium ou alliage d'aluminium, notamment pour 5 circuit de fluide réfrigérant dans une installation de climatisation de l'habitacle d'un véhicule, dans lequel on recouvre les surfaces de l'évaporateur destinées à venir en milieu à refroidir d'un liquide contact avec un fait sécher ledit liquide, traitement et on 10 contenant des substances propres à former après séchage sur surfaces une couche adhérente possédant lesdites

hydrophiles et

antimicrobiennes,

propriétés caractérisé en ce que lesdites substances comprennent une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des 15 propriétés d'adhérence au substrat et des propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés antimicrobiennes, le rapport pondéral entre les substances à conférer des propriétés d'adhérence et

20 propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et les substances propres à conférer des propriétés antimicrobiennes étant inférieur ou égal à 2/100, et qu'on recouvre lesdites surfaces du liquide de traitement sans étape préalable de conversion de surface.

25

filmogènes,

Procédé selon la revendication 1, dans lequel 2. recouvre lesdites surfaces du liquide de traitement sans étape préalable de dégraissage ou de décapage desdites surfaces.

30

Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, lequel le rapport pondéral entre les substances propres à conférer des propriétés d'adhérence et des propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et les substances 35 propres à conférer des propriétés antimicrobiennes compris entre 0,1/100 et 2/100.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdites substances ne présentent pas d'odeur

7

5

propre.

- 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdites substances comprennent, en tant que substances propres à conférer à ladite couche des propriétés d'adhérence au substrat, un ou plusieurs polymères choisis parmi les types polyuréthanne, époxy, silicone, acrylique, polyimine, polyamine et polyurée.
- Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdites substances comprennent une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche à la fois des propriétés filmogènes, anticorrosion et des propriétés hydrophiles.
- 7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel lesdites substances propres à conférer à la fois des propriétés filmogènes et anticorrosion et des propriétés hydrophiles sont des polymères choisis parmi les types polyuréthanne, époxy, silicone, acrylique, polyimine, polyamine et polyurée, partiellement réticulés de manière à laisser subsister des groupes hydrophiles tels que des groupes carboxylique, hydroxyle, amine, imine, cétone et aldéhyde.
- 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel lesdites substances comprennent une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés filmogènes et anticorrosion et une ou plusieurs substances propres à conférer à ladite couche des propriétés hydrophiles, le rapport pondéral entre les substances propres à conférer des propriétés filmogènes et anticorrosion et les substances propres à conférer des propriétés hydrophiles étant compris entre 20/100 et 50/100.

8

- 9. Procédé selon la revendication 8, dans lequel lesdites substances propres à conférer des propriétés filmogènes et anticorrosion sont des polymères choisis parmi les types 5 polyuréthanne, époxy, silicone, acrylique, polyimine, polyamine et polyurée, réticulés de manière à ne laisser subsister pratiquement aucun groupe hydrophile, et lesdites substances propres à conférer des propriétés hydrophiles sont choisies parmi la silice, la silice modifiée par la 10 liaison de radicaux organiques à des atomes de silicium, l'oxyde de titane et les variétés hydrophiles de zéolites.
- 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel lesdites substances propres à conférer des propriétés antimicrobiennes sont des composés organiques ou organométalliques choisis parmi les sels de cuivre, les sels de zinc, la 2-n-octylisothiazoline-3-one, le zinc-pyridinethione, le thiabendazole et le méthyl-2-benzimidazolecarbamate.

20

Évaporateur brasé en aluminium ou alliage d'aluminium, notamment pour un circuit de fluide réfrigérant dans une installation de climatisation de l'habitacle d'un véhicule, dans lequel les surfaces destinées à venir en contact avec 25 un milieu à refroidir sont revêtues d'une couche adhérente contenant une ou plusieurs substances conférant à ladite couche des propriétés d'adhérence au substrat propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et une substances conférant à ladite couche plusieurs 30 propriétés antimicrobiennes, le rapport pondéral entre les substances conférant des propriétés d'adhérence propriétés filmogènes, anticorrosion et hydrophiles et les substances conférant des propriétés antimicrobiennes étant inférieur ou égal à 2/100, et lesdites surfaces étant 35 exemptes de toute sous-couche de conversion de surface.

9

- 12. Évaporateur selon la revendication 11, dans lequel lesdites substances sont telles que définies dans l'une des revendications 3 à 10.
- 5 13. Évaporateur selon l'une des revendications 11 et 12, dans lequel l'épaisseur de ladite couche est comprise entre 0,1 et 5 μm .
- 14. Évaporateur selon l'une des revendications 11 à 13, 10 dans lequel ladite couche est propre à limiter les phénomènes d'adsorption et de désorption de manière à éviter la formation d'odeurs.
- 15. Évaporateur selon l'une des revendications 11 à 14, 15 dans lequel ladite couche est insoluble dans l'eau.



Intel onal Application No PCT/FR 03/00809

A. CLASSI IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER F28F13/04				
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC			
Minimum do	SEARCHED ocumentation searched (classification system followed by classification)	on symbols)			
IPC 7	F28F				
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included in the fields se	earched		
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)		
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	Relevant to claim No.			
	US 5 538 078 A (MIZUNO HIROYOSHI	ET AL \	1,11		
A	23 July 1996 (1996-07-23)	LI NE)	1,11		
	cited in the application abstract; claim 1				
A	US 6 300 395 B1 (HIBINO TATSUO E	Τ ΔΙ)	1,11		
] ``	9 October 2001 (2001-10-09)		-,		
	column 1, line 9 - line 15; clair	N I			
А	EP 0 409 130 A (NIHON PARKERIZING OIL CO LTD (JP); NIPPON DENSO CO		1,11		
	23 January 1991 (1991-01-23)	(01))			
1	abstract 				
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	in annex.		
1	ategories of cited documents :	"T" later document published after the Inte- or priority date and not in conflict with			
consid	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international	cited to understand the principle or the invention	eory underlying the		
filing o		"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno involve an inventive step when the do	be considered to		
which citatio	is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	ventive step when the		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.					
later ti	han the priority date claimed	*&* document member of the same patent Date of mailing of the international se			
1	actual completion of the international search		and topour		
15 August 2003		22/08/2003			
Name and	malling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 All Dago Lift Discript.	Authorized officer			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Dooren, M			



Intel Consi Application No PCT/FR 03/00809

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5538078	A	23-07-1996	AU	689539 B2	02-04-1998
			AU	1634595 A	19-10-1995
			CN	1117130 A ,B	21-02-1996
		•	DE	69528854 D1	02-01-2003
			DE	69528854 T2	17-07-2003
			EP	0676250 A1	11-10-1995
			JP	3102838 B2	23-10-2000
			JP	7323500 A	12-12-1995
US 6300395	B1	09-10-2001	FR	2727879 A1	14-06-1996
			GB	2295828 A ,B	12-06-1996
			JP	8232078 A	10-09-1996
			KR	179686 B1	18-02-1999
EP 0409130		23-01-1991	JP	3049944 A	04-03-1991
			AU	619995 B2	06-02-1992
			AU	5903390 A	17-01-1991
			DE	69008063 D1	19-05-1994
			DE	69008063 T2	28-07-1994
			EP	0409130 A1	23-01-1991
			US	5070938 A	10-12-1991
			US	5201119 A	13-04-1993

A. CLASSE CIB 7	MENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE F28F13/04		
		etter petterple et la CIP	
	estification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classifica	ation nationale et la CIB	·
	NES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE tion minimale consultée (système de classification suivi des symboles d	e classement)	
CIB 7	F28F	,	
Documenta	tion consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où	ces documents relèvent des domaines s	ur lesquels a porté la recherche
Base de do	nnées électronique consultée au cours de la recherche internationale (n	om de la base de données, et si réalisab	ele, termes de recherche utilisés)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication c	les passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 538 078 A (MIZUNO HIROYOSHI 23 juillet 1996 (1996-07-23) cité dans la demande abrégé; revendication 1	ET AL)	1,11
A	US 6 300 395 B1 (HIBINO TATSUO ET 9 octobre 2001 (2001-10-09) colonne 1, ligne 9 - ligne 15; revendication 1	1,11	
A	EP 0 409 130 A (NIHON PARKERIZING OIL CO LTD (JP); NIPPON DENSO CO (23 janvier 1991 (1991-01-23) abrégé		1,11
Voir	r la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Y Les documents de familles de br	evets sont indiqués en annexe
	Ta suite da dade o pour la fill de la fill des costinones	<u> </u>	
"A" docum	nent définissant l'état général de la technique, non déré comme particulièrement pertinent	document ultérieur publié après la dat date de priorité et n'appartenenant pu technique perlinent, mais cité pour co ou la théorie constituant la base de l' document particulièrement pertinent; i	as à l'état de la omprendre le principe invention
"L" docum priorit autre "O" docum une e	res cette date lent pouvant jeter un doute sur une revendication de lé ou cité pour déterminer la date de publication d'une citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) nent se référant à une divulgation orale, à un usage, à exposition ou tous autres moyens	être considérée comme nouveile ou inventive par rapport au document or document particulièrement perfinent; il ne peut être considérée comme impliorsque le document est associé à ur documents de même nature, cette or pour une personne du métter	comme impliquant une activité onsidéré isolément 'inven tion revendiquée iquant une activité inventive o ou plusieurs autres
	nent publié avant la date de dépôt international, mais preurement à la date de priorité revendiquée *8	document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laqu	uelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport	de recherche internationale
1	15 août 2003	22/08/2003	
Nom et adr	esse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Fonctionnaire autorisé	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Dooren, M	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demos Internationale No
PCT/FR 03/00809

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5538078	A	23-07-1996	AU CN DE DE EP JP	689539 B2 1634595 A 1117130 A ,B 69528854 D1 69528854 T2 0676250 A1 3102838 B2 7323500 A	02-04-1998 19-10-1995 21-02-1996 02-01-2003 17-07-2003 11-10-1995 23-10-2000 12-12-1995
US 6300395	B1	09-10-2001	FR GB JP KR	2727879 A1 2295828 A ,B 8232078 A 179686 B1	14-06-1996 12-06-1996 10-09-1996 18-02-1999
EP 0409130	A	23-01-1991	JP AU AU DE DE EP US US	3049944 A 619995 B2 5903390 A 69008063 D1 69008063 T2 0409130 A1 5070938 A 5201119 A	04-03-1991 06-02-1992 17-01-1991 19-05-1994 28-07-1994 23-01-1991 10-12-1991 13-04-1993